



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 09 b 67/00
C 09 d 3/00
C 09 c 3/02

Gesuchsnummer: 9264/68

Anmeldungsdatum: 21. Juni 1968, 18 Uhr

Priorität: Grossbritannien, 22. Juni 1967
und 13. Juni 1968
(28823/67)

Patent erteilt: 15. April 1972

Patentschrift veröffentlicht: 31. Mai 1972

v

HAUPTPATENT

Imperial Chemical Industries Limited, London (Grossbritannien)

Pigmentmasse, Verfahren zur Herstellung und Verwendung derselben

Donald Thomas Sarfas und Arthur Tophan, Blackley/Manchester (Lancs, Grossbritannien), sind als Erfinder genannt worden

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Pigmentmasse, ein Verfahren zur Herstellung derselben und die Verwendung derselben zur Herstellung von als Druckfarbe oder Anstrichfarbe verwendbaren Dispersionen mit verbesserter Beständigkeit durch Dispergieren der Pigmentmasse in einem organischen Medium.

Bekanntlich neigen Dispersionen gewisser fester Substanzen, wie beispielsweise Pigmente, in organischen Medien zur Ausflockung. Dies kann beispielsweise während der Lagerung oder während des Verdampfens von Lösungsmitteln aus einem Überzug von Anstrichfarben oder Druckfarben eintreten, und es führt zu einem Verlust an Farbstärke und an Homogenität. Die Ausflockung kann eine erhöhte Viskosität, insbesondere bei geringem Geschwindigkeitsgefälle, eine Abnahme des Glanzes, eine Abnahme der Deckkraft und eine Abnahme der Farbstärke verursachen.

Verschiedene Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit von Pigmentdispersionen gegen Ausflockung wurden bereits beschrieben. So wurde vorgeschlagen, das Pigment mit den verschiedensten substituierten Derivaten des Pigmentes zu mischen, welche die Dispergierbarkeit des Pigmentes verbessern; die Verwendung derartiger Derivate des Pigmentes ergibt normalerweise eine Dispersion mit einem ähnlichen Farbton wie das unmodifizierte Pigment, aber die aus diesen Dispersionen erhaltenen Oberflächenüberzüge sind häufig wegen der Migration des gefärbten Pigmentderivates, die eine Befleckung benachbarter Materialien hervorruft, nicht zufriedenstellend.

Es wurde nun gefunden, dass gewisse, im wesentlichen farblose Verbindungen die Dispergierbarkeit in organischen Medien und auch die Beständigkeit der so erhaltenen Dispersionen verbessern. Diese Verbindungen ändern den Farbton des Pigmentes nicht, rufen keine Befleckung durch Migration hervor und können mit einer grossen Vielzahl von Pigmenten verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher eine Pigmentmasse, die ein innig mit einer im wesentlichen farblosen Verbindung,

die mindestens eine Harnstoff- oder Urethangruppe und mindestens eine basische, nicht direkt an einen aromatischen Kern gebundene Aminogruppe aufweist, gemischtes Pigment enthält.

Im Verfahren gemäss der Erfindung zur Herstellung dieser Pigmentmassen können organische, anorganische oder Russpigmente oder Gemische beliebiger derartiger Pigmente verwendet werden.

Als Beispiele von organischen Pigmenten seien erwähnt: Azopigmente, Thioindigopigmente, Anthanthron- und Isodibenzanthronpigmente, Küpenfarbstoffpigmente, Triphenldioxazinpigmente, Phthalocyaninpigmente, z.B. Kupferphthalocyanin, seine im Kern chlorierten Derivate und Kupfer-tetraphenyl- oder -octaphenyl-phthalocyanin, andere heterocyclische Pigmente, z.B. lineares Chinacridon, Farblacke von sauren, basischen und Beizenfarbstoffen und die übrigen verschiedenen organischen Pigmente, die unter der Überschrift «Pigments» in Band 2 des Colour Index, 2. Auflage, der 1956 gemeinsam von der Society of Dyers and Colourists und der American Association of Textile Chemists and Colourists veröffentlicht wurde, sowie in anschliessenden autorisierten Zusätzen und Berichtigungen aufgezählt sind.

Als Beispiele von anorganischen Pigmenten seien erwähnt: Chrompigmente, einschliesslich der Chromate von Blei, Zink, Barium und Calcium sowie verschiedene Gemische und Modifikationen, die im Handel als Pigmente mit grünlichgelbem bis rotem Farbton erhältlich sind unter der Bezeichnung Chromgelb zitron, Barytgelb, Chromgelb mittel, Chromorange, Molybdatrot und Chromrot. Modifizierte Chrompigmente können z.B. Sulfatreste und/oder zusätzliche Metalle, wie beispielsweise Aluminium, Molybdän und Zinn, enthalten. Weitere Beispiele von anorganischen Pigmenten sind Titandioxyd, Zinkoxyd, Preussischblau und dessen Gemische mit Chromgelbpigmenten, die als Chromgrün-Verschnitt od. Chromgrün bezeichnet werden, Cadmiumsulfid und Cadmiumsulfoselenid, Eisenoxyde. Zinnober und Ultramarin.

Das Verfahren gemäss der Erfindung ist besonders wertvoll für organische Pigmente, insbesondere Azopigmente und aus diesen hergestellte Farblacke.

Die Aminogruppe kann eine beliebige primäre, sekundäre oder insbesondere tertiäre Aminogruppe sein, wobei alle Substituentengruppen an dem Stickstoffatom Alkyl- oder Cycloalkylgruppen oder Substitutionsprodukte derselben sind und zwei dieser Substituentengruppen zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können.

Besonders wertvolle, im wesentlichen farblose Verbindungen sind die durch Kondensation von Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, mit Aminoalkoholen oder Polyaminen, insbesondere Diaminen, erhaltenen Verbindungen. Es wird bevorzugt, dass die Verbindungen tertiäre Aminogruppen enthalten, die zweckmässig durch Verwendung eines Aminoalkohols oder Diamins, das eine tertiäre Aminogruppe enthält, eingeführt werden können. Es wird auch bevorzugt, dass auch ein Anteil einer Verbindung, die zwei oder mehr mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppen enthält, z.B. ein diprimäres Diamin, ein primärer Aminoalkohol oder ein Glykol, an der Kondensation teilnimmt. Beispiele derartiger Kondensationsprodukte sind die Kondensationsprodukte aus 2,4-Tolyldiisocyanat, 2,6-Tolyldiisocyanat und Gemischen derselben und N-Octadecyl-1,3-propyldiamin, N-(β -Aminoäthyl)-piperazin, N,N-Bis-(γ -aminopropyl)-piperazin oder 2-Diäthylaminoäthanol allein oder in Verbindung mit Äthylenglycol, N-Octadecyldiäthanolamin, N-Octadecenyl-diäthanolamin oder N,N-Dimethyl-1,3-propyldiamin in Verbindung mit Äthylendiamin oder die Kondensationsprodukte aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und Diäthylaminoäthanol, aus Hexamethyldiisocyanat und Diäthylaminoäthanol oder aus Phenylisocyanat und N,N-Dimethyl-1,3-propyldiamin. Falls die Hauptreaktionsteilnehmer im wesentlichen bifunktionelle Komponenten sind, werden die Mengenverhältnisse vorzugsweise so gewählt, dass ein Überschuss an Diisocyanat vermieden wird.

Die Pigmentmasse kann die im wesentlichen farblose Verbindung in Gewichtsprocentsätzen von 1 bis 100%, bezogen auf das Pigment, enthalten, aber der bevorzugte Bereich beträgt 2 bis 20%.

Das Pigment kann mit der im wesentlichen farblosen Verbindung mittels beliebiger bekannter Verfahrensweisen gemischt werden; beispielsweise wird eine wässrige Suspension des Pigmentes und der im wesentlichen farblosen Verbindung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels, vorzugsweise eines teichenförmigen Mahlhilfsmittels, wie beispielsweise Sand oder Perlen aus Porzellan, Glas oder unlöslichem Kunststoffmaterial, gemahlen. Es ist oft vorteilhaft, das Mahlen in Gegenwart einer Säure auszuführen und den pH-Wert anschliessend zu erhöhen. Die Pigmentmasse kann dann von dem Mahlhilfsmittel und dem wässrigen Medium getrennt und getrocknet werden. Falls die im wesentlichen farblose Verbindung in der wässrigen Säure löslich ist, genügt es häufig, die saure Suspension des Pigmentes, die die farblose Verbindung in Lösung enthält, zu rühren und die farblose Verbindung durch Zugabe von beispielsweise Alkali auszufällen.

Das Pigment in Pulverform kann einfach mit der gepulverten, im wesentlichen farblosen Verbindung gemischt werden, wobei eine Pigmentmasse erhalten wird, die für die Herstellung von Dispersionen in organischen Medien, die Lösungsmittel für die im wesentlichen farblose Verbindung darstellen, geeignet ist.

Es ist häufig zweckmässig, die Mischoperation mit der Operation der Bildung der Dispersion in dem organischen

Medium zu kombinieren. In diesen Fällen können das Pigment und die im wesentlichen farblose Verbindung mit dem organischen Medium gerührt oder vorzugsweise gemahlen werden, gegebenenfalls in Gegenwart eines teichenförmigen Mahlhilfsmittels, bis eine Dispersion erhalten wird, die z.B. für die Verwendung als Druckfarbe oder Anstrichfarbe geeignet ist.

Ähnliche Dispersionen können mittels der gleichen Verfahrensweisen aus den vorgebildeten Pigmentmassen gemäss der Erfindung und den organischen Medien erhalten werden.

Diese Dispersionen sind beständiger und weniger viskos als ähnliche Dispersionen, die ohne die erfindungsgemäss verwendeten, im wesentlichen farblosen Verbindungen hergestellt sind.

Als organische Medien seien z.B. erwähnt: dünne Lithographielacke, wie durch Wärme verdicktes Leinöl, Tiefdrucklacke, wie Lösungen von Zink-Calciumresinat in Toluol, oder Anstrichfarbenlacke, wie beispielsweise Lösungen von ölreichen Alkydharzen in Kohlenwasserstofflösungsmitteln, Lösungen von Nitrocellulose oder Lösungen von Alkyd-Melamin-Formaldehyd-Harzen in organischen Lösungsmitteln, die Harze, Polymere oder andere Bestandteile enthalten können, von denen bekannt ist, dass sie in solchen Lacken (gleich Bindemittel plus Verdünnung) verwendet werden.

Besonders geeignete organische Medien für die Herstellung von Anstrichfarben aus den Pigmentmassen sind diejenigen, die Harze oder Polymere mit sauren Gruppen, wie beispielsweise Carbonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphonsäure- oder Phosphorsäuregruppen, enthalten. Zu diesen Harzen oder Polymeren gehören Carboxylgruppen enthaltende Alkydharze, die mit trocknenden oder nicht trocknenden Ölen oder äthylenartig ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Styrol, modifiziert sein können; Additionspolymere, die saure Gruppen enthalten, wie beispielsweise sulfoniertes Polyäthylen und Polystyrol, Copolymere der Vinylsulfonsäure, Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure oder von Monoestern der Maleinsäure mit Acrylestern oder Methacrylestern, Vinylacetat, Vinylchlorid oder Styrol und mit trocknenden oder nicht trocknenden Ölen modifizierte derartige Additionspolymere; saure Kondensationspolymere, wie beispielsweise Polyamide, Polyester, Polyesteramide, Polyamidimide und Polyimide; und maleinisierte Öle und mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid modifizierte Epoxyester oder mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid modifizierte Hydroxylgruppen oder Epoxygruppen enthaltende Additionspolymere.

Es wird bei Verwendung dieser sauren Harze oder Polymere enthaltenden organischen Medien bevorzugt, dass die im wesentlichen farblose Verbindung in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die vorhandenen tertiären Aminogruppen mindestens 10% der sauren Gruppen äquivalent sind. In dieser Weise hergestellte Anstrichfarben ergeben Überzüge mit verbessertem Glanz, selbst wenn die im wesentlichen farblose Verbindung während statt vor der Dispergierungsoperation zugesetzt wird.

Die Erfindung wird erläutert, aber nicht beschränkt durch die folgenden Beispiele, in welchen alle Teile und Prozentsätze gewichtsmässig angegeben sind, wenn nichts anderes bemerkt ist.

Beispiel 1

Eine Lösung von 1 Teil des Kondensationsproduktes aus Tolyldiisocyanat und 3-Octadecylaminopropylamin

in verdünnter Essigsäure wird zu einer Suspension von 10 Teilen des Colour Index-Pigmentes Yellow 17 in 200 Teilen Wasser gegeben. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt und während einer halben Stunde auf einer Temperatur zwischen 78 und 82°C gehalten. 20 Teile wässriges 2n-Ammoniak werden zugesetzt, um die Suspension schwach alkalisch zu machen. Das Erhitzen wird während weiterer 15 Minuten fortgesetzt, und das Produkt wird dann abfiltriert, gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Eine aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt eine geringere Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 1 Teil des Colour Index-Pigmentes Yellow 17, das wie oben, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist. Die Viskositäten werden mit einem Ferranti-Shirley-Cone-and-Plate-Viskosimeter bei 25°C bestimmt.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	6670	9250
5	3310	4030

Die oben verwendete Lösung des Kondensationsproduktes aus Tolylendiisocyanat und 3-Octadecylaminopropylamin wird folgendermassen hergestellt:

Eine Lösung von 74,4 Teilen 3-Octadecylaminopropylamin in 80 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 40 und 45°C gerührt, während ein Gemisch aus 17,4 Teilen Tolylendiisocyanat (Isomerengemisch, 80% 2,4-Isomer und 20% 2,6-Isomer) und 40 Teilen Aceton allmählich zugesetzt wird. Nach Rühren während 30 Minuten und Abkühlen auf 20°C werden 42 Teile Essigsäure zugesetzt, und die Lösung wird dann mit Wasser auf 500 Teile verdünnt, wobei eine 18,3%ige Lösung des Kondensationsproduktes erhalten wird.

Beispiel 2

1 Teil des Kondensationsproduktes aus Äthylendiamin, 3-Dimethylaminopropylamin und Tolylendiisocyanat in Lösung in 10 Teilen wässriger n-Essigsäure wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf 10 Teilen Colour Index-Pigment Red 3 gefällt.

Eine aus 2 Teilen des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt innerhalb eines breiten Bereiches von Geschwindigkeitsgefällen eine verringerte Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 2 Teilen Colour Index-Pigment Red 3, das wie oben, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist. Die Viskositäten werden mit einem Ferranti-Shirley-Cone-and-Plate-Viskosimeter bei 25°C gemessen.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	570	2120
5	420	1290
20	320	710
70	275	480

Das oben verwendete Kondensationsprodukt des Äthylendiamins wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 6,03 Teilen Äthylendiamin, 20,4 Teilen 3-Dimethylaminopropylamin und 79,1 Teilen Aceton wird bei 20 bis 25°C gerührt, während langsam ein Gemisch aus 33,1 Teilen Tolylendiisocyanat und 79,1 Teilen Aceton zugesetzt wird. Nach Rühren während weiterer 30 Minuten wird das Produkt abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Es ist in verdünnter Essigsäure löslich und wird durch Ammoniak wieder ausgefällt.

Beispiel 3

1 Teil des Kondensationsproduktes aus N-(2-Aminoäthyl)-piperazin und Tolylendiisocyanat wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf 10 Teilen Colour Index-Pigment Red 3 ausgefällt.

Eine aus 2 Teilen des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt bei Viskositätsmessungen in der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Weise eine reduzierte Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 2 Teilen Colour Index-Pigment Red 3, das wie oben, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	850	1980
5	670	1270
20	490	690
70	390	425

Das oben verwendete Kondensationsprodukt aus N-(2-Aminoäthyl)-piperazin und Tolylendiisocyanat wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 25,8 Teilen N-(2-Aminoäthyl)-piperazin und 80 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C gerührt, während allmählich ein Gemisch aus 21 Teilen Tolylendiisocyanat und 80 Teilen Aceton zugesetzt wird. Nach dem Rühren während 30 Minuten wird die bewegliche Flüssigkeit abdekantiert, wobei das Produkt als ein in verdünnter Essigsäure löslicher, klebriger Gummi zurückbleibt.

Beispiel 4

1 Teil des Kondensationsproduktes aus N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin und Tolylendiisocyanat wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf der Oberfläche von Colour Index-Pigment Red 3 ausgefällt.

Eine aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt in einem breiten Bereich von Geschwindigkeitsgefällen eine verringerte Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Red 3, das wie oben, aber ohne das beschriebene Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	1070	1980
5	765	1270
20	515	690
70	405	425

Das oben verwendete Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin und Tolylendiisocyanat wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 20 Teilen N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin und 80 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C gerührt, während allmählich ein Gemisch aus 15,7 Teilen Tolylendiisocyanat und 80 Teilen Aceton zugesetzt wird. Nach Rühren während 30 Minuten wird das Produkt abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Es ist in verdünnter Essigsäure löslich.

Beispiel 5

1 Teil Bis-(diäthylaminoäthoxycarbonylamino)-toluol wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf der Oberfläche von Colour Index-Pigment Red 12 ausgefällt.

Die wie in Beispiel 1 gemessene Viskosität einer Druckfarbe, die aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist, ist geringer als diejenige einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Red 12, das in der obigen Weise, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	1475	3000
5	770	1565
20	325	595
70	190	300

Das oben verwendete Bis-(diäthylaminoäthoxycarbonylamino)-toluol wird folgendermassen hergestellt:

44,2 Teile 2-Diäthylaminoäthanol werden gerührt, während allmählich 31,2 Teile Tolylendiisocyanat zugesetzt werden, wobei man die Temperatur auf einen Wert zwischen 50 und 55°C steigen lässt. Die Reaktion wird durch Rühren während 2 Stunden zu Ende geführt. Das Produkt ist ein viskoses Öl, das in verdünnter Essigsäure löslich ist.

Beispiel 6

1 Teil des Kondensationsproduktes aus Tolylendiisocyanat, Äthylenglykol und 2-Diäthylaminoäthanol wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf der Oberfläche von Colour Index-Pigment Red 3 ausgefällt.

Eine aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt innerhalb

eines breiten Bereiches von Geschwindigkeitsgefällen eine verringerte Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Red 3, das wie oben, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	725	1980
5	555	1270
20	385	690
70	305	425

Das oben verwendete Kondensationsprodukt aus Tolylendiisocyanat, Äthylenglykol und 2-Diäthylaminoäthanol wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 20,6 Teilen 2-Diäthylaminoäthanol, 6,2 Teilen Äthylenglykol und 80 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C gerührt, während allmählich ein Gemisch aus 31,2 Teilen Tolylendiisocyanat und 80 Teilen Aceton zugegeben wird. Nach Rühren während 30 Minuten wird das Produkt abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat kann durch Fällung mit Wasser eine weitere Menge des Produktes isoliert werden. Es ist in verdünnter Essigsäure löslich.

Beispiel 7

1 Teil des Kondensationsproduktes aus Tolylendiisocyanat, 2-Diäthylaminoäthanol und N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-oleylamin wird aus 30%iger wässriger Essigsäurelösung in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf der Oberfläche von 10 Teilen Colour Index-Pigment Yellow 13 ausgefällt.

Eine aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druckfarbe zeigt eine verminderte Viskosität im Vergleich zu einer ähnlichen Druckfarbe, die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Yellow 13, das wie oben, aber ohne das erwähnte Mittel, behandelt worden ist, und 3 Teilen Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	2310	9870
5	1285	4290
20	585	1335
70	300	555

Das oben verwendete Kondensationsprodukt aus Tolylendiisocyanat, 2-Diäthylaminoäthanol und N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-oleylamin wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 19,25 Teilen N,N-Bis-(2-hydroxy-
äthyl)-oleylamin, 11,7 Teilen 2-Diäthylaminoäthanol und
80 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 20
und 25°C gerührt, während allmählich ein Gemisch aus
15,6 Teilen Tolyldiisocyanat und 40 Teilen Aceton zu-
gesetzt wird. Nach Rühren während 30 Minuten und Ver-
dünnen mit Wasser bildet das Produkt eine klebrige feste
Substanz, die mit Wasser unter Dekantieren gewaschen
und getrocknet wird. Das Produkt ist in 30%iger wässri-
ger Essigsäure löslich und wird durch Ammoniak wieder
ausgefällt.

Beispiel 8

1 Teil des Kondensationsproduktes aus Tolyldiiso-
cyanat, 2-Diäthylaminoäthanol und N,N-Bis-(2-hydroxy-
äthyl)-octadecylamin wird in der in Beispiel 1 beschriebe-
nen Weise auf der Oberfläche von 10 Teilen Colour Index-
Pigment Yellow 13 ausgefällt.

Die Viskosität einer aus 1 Teil des Produktes und 3
Teilen dünnem Lithographielack hergestellten Druckfar-
be ist geringer als diejenige einer ähnlichen Druckfarbe,
die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Yellow 13, das wie
oben, aber ohne das beschriebene Mittel, behandelt wor-
den ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestell-
t ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	3215	11380
5	1665	4900
20	690	1470
70	390	560

Das oben verwendete Kondensationsprodukt aus To-
lyldiisocyanat, 2-Diäthylaminoäthanol und N,N-Bis-(2-
hydroxyäthyl)-octadecylamin wird mittels der gleichen
Verfahrensweise wie in Beispiel 7 hergestellt, wobei aber
das Verdünnen mit Wasser nicht erforderlich ist. Das Pro-
dukt wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrock-
net. Es ist löslich in verdünnter Essigsäure.

Beispiel 9

1 Teil 4,4'-Bis-(diäthylaminoäthoxycarbonylamino)-
diphenylmethan wird in der in Beispiel 1 beschriebenen
Weise auf der Oberfläche von 10 Teilen Colour Index-
Pigment Red 12 ausgefällt.

Die Viskosität einer aus 1 Teil des Produktes und 3
Teilen dünnem Lithographielack hergestellten Druck-
farbe ist geringer als diejenige einer ähnlichen Druckfarbe,
die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Red 12, das wie oben,
aber ohne das beschriebene Mittel, behandelt worden ist,
und 3 Teilen dünnem Lithographielack hergestellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	880	5820
5	505	2575
20	265	860
70	192	405

Das oben verwendete 4,4'-Bis-(diäthylaminoäthoxy-
carbonylamino)-diphenylmethan wird folgendermassen
hergestellt:

25 Teile 2-Diäthylaminoäthanol werden gerührt, wäh-
rend allmählich 25 Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
methan zugesetzt werden, wobei man die Temperatur auf
50°C steigen lässt. Die Reaktion wird durch Rühren bei
einer Temperatur zwischen 90 und 100°C während 30
Minuten zu Ende geführt.

Beispiel 10

1 Teil 1,6-Bis-(diäthylaminoäthoxycarbonylamino)-he-
xan wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf der
Oberfläche von 10 Teilen Colour Index-Pigment Yellow
13 ausgefällt.

Eine aus 1 Teil des Produktes und 3 Teilen dünnem
Lithographielack hergestellte Druckfarbe hat eine ver-
minderte Viskosität im Vergleich zu einer Druckfarbe,
die aus 1 Teil Colour Index-Pigment Yellow 13, das wie
oben, aber ohne das beschriebene Mittel, behandelt wor-
den ist, und 3 Teilen dünnem Lithographielack herge-
stellt ist.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	2680	11690
5	1365	5120
20	540	1635
70	284	715

Das oben verwendete 1,6-Bis-(diäthylaminoäthoxy-
carbonylamino)-hexan wird folgendermassen hergestellt:

25 Teile 2-Diäthylaminoäthanol werden bei einer
Temperatur zwischen 20 und 30°C gerührt, während all-
mählich 16 Teile 1,6-Diisocyanatohexan zugesetzt wer-
den. Nach Rühren bei einer Temperatur zwischen 20 und
30°C während 2 bis 3 Stunden erstarrt das Produkt. Es
ist in verdünnter Essigsäure löslich und wird durch Am-
moniak wieder ausgefällt.

Beispiel 11

Eine aus 1 Teil N-3-Dimethylaminopropyl-N'-phenyl-
harnstoff, 10 Teilen Colour Index-Pigment Red 12 und
30 Teilen dünnem Lithographielack hergestellte Druck-
farbe ist weniger viskos als eine ähnliche Druckfarbe, die
aus 1 Teil Colour Index-Pigment Red 12 und 3 Teilen
dünnem Lithographielack hergestellt ist. Die Viskositäten
werden auf einem Ferranti-Shirley-Cone-and-Plate-Visko-
simeter bei 25°C bestimmt.

Geschwindigkeitsgefälle (Sek. ⁻¹)	Viskosität (Poise)	
	Druckfarbe mit Mittel	Druckfarbe ohne Mittel
2	1475	2330
5	785	1365

Der oben verwendete N-3-Dimethylaminopropyl-N'-
phenylharnstoff wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch aus 11,2 Teilen 3-Dimethylaminopropylamin und 36 Teilen Aceton wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C gerührt, während allmählich ein Gemisch aus 11,9 Teilen Phenylisocyanat und 29 Teilen Aceton zugesetzt wird. Nach Rühren während 30 Minuten wird das Produkt abfiltriert und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol schmilzt es bei 88,5 bis 91°C.

Beispiel 12

Die Verfahrensweise von Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man anstelle des Colour Index-Pigmentes Red 3 metallfreies Phthalocyanin, Kupferphthalocyanin, partiell chloriertes Phthalocyanin, Dibromanthanthron (Colour Index Vat Orange 3) oder das im Handel unter der Markenbezeichnung «Patrogen Yellow RT» erhältliche Pigment verwendet.

Die das angegebene Mittel enthaltenden Druckfarben zeigten über einen breiten Bereich von Geschwindigkeitsgefällen geringere Viskositäten als ähnliche Druckfarben, die aus den entsprechenden unbehandelten Pigmenten hergestellt waren.

Beispiel 13

446 Teile einer wässrigen Paste, die 22,4% Colour Index-Pigment Yellow 1 enthält, werden mit 1000 Teilen Wasser gerührt, während eine Lösung von 5 Teilen des in Beispiel 2 beschriebenen Kondensationsproduktes aus Äthylendiamin, 3-Dimethylaminopropylamin und Tolyldiisocyanat in 100 Teilen 6%iger Essigsäure allmählich zugesetzt wird. Die Suspension wird dann durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht. Das behandelte Pigment wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Eine Anstrichfarbe mit einer Volumenkonzentration von 13% Pigment wird aus diesem behandelten Pigment hergestellt, indem man 5,044 Teile behandeltes Pigment mit 15,1 Teilen einer 20%igen Lösung eines ölreichen Alkydharzes in Testbenzin und mit 98 Teilen Glasperlen schüttelt, bis die Korngrösse geringer als 10 μ ist. 28,1 Teile einer 75%igen Lösung des Alkydharzes in Testbenzin werden allmählich unter Rühren zugesetzt, gefolgt von 2,6 Teilen Testbenzin und 2,4 Teilen einer Lösung eines Gemisches von Kobalt-, Calcium- und Bleinaphthenat-Sikkativen in Testbenzin. Das Fliesen dieser Anstrichfarbe wird mit dem Fliesen von Anstrichfarben mit verschiedenen Volumenkonzentrationen an Pigment, die in ähnlicher Weise aus unbehandeltem Pigment hergestellt sind, unter Anwendung des von D.J. Doherty und R. Hurd, Journal of the Oil and Colour Chemists' Association 41, 56-57 (1958) beschriebenen Testes verglichen. Die aus dem behandelten Pigment hergestellte Anstrichfarbe hat Flieseigenschaften, die im Vergleich zu einer Anstrichfarbe mit gleicher Pigmentvolumenkonzentration, die aus dem unbehandelten Pigment hergestellt ist, stark verbessert sind, und ähnliche Flieseigenschaften wie eine Anstrichfarbe mit einer Volumenkonzentration von nur 8% Pigment, die aus dem unbehandelten Pigment hergestellt ist.

Beispiel 14

0,6 Teil des wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellten Kondensationsproduktes aus Äthylendiamin, 3-Dimethylaminopropylamin und Tolyldiisocyanat und 33 Teile Colour Index-Pigment Red 48 werden durch Mahlen in der Kugelmühle in 67 Teilen einer 20%igen Lösung eines ölarmen Alkydharzes in Xylol dispergiert, so

dass mit einem Hegman-Messinstrument eine Ablesung von weniger als 5 Mikron erhalten wird. Weitere Lösung von ölarmem Alkydharz und weitere Lösung von Melamin-Formaldehyd-Harz wird zugesetzt, so dass sich ein Endverhältnis von Pigment zu festem Harz von 0,28 : 1 und ein Endverhältnis von festem Alkydharz zu festem Melaminharz von 2 : 1 ergibt. Die Viskosität wird schliesslich eingestellt, indem man eine Mischung aus 4 Teilen Xylol und 1 Teil Butanol zugibt, bis die Öllackfarbe für die Aufbringung durch Tauchen geeignet ist. Aus der oben beschriebenen Öllackfarbe hergestellte Muster zeigen nach dem Einbrennen bei 150°C während 20 Minuten hohen Glanz. Muster, die aus in ähnlicher Weise, aber ohne Verwendung des beschriebenen Mittels, hergestellten Öllackfarben erzeugt sind, zeigen weniger Glanz.

PATENTANSPRUCH I

Pigmentmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein mit einer im wesentlichen farblosen Verbindung, die mindestens eine Harnstoff- oder Urethangruppe und mindestens eine basische, nicht direkt an einen aromatischen Kern gebundene Aminogruppe aufweist, innig gemischte Pigment enthält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Pigmentmasse nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein organisches Pigment ist.

2. Pigmentmasse nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein Azopigment oder ein aus einem Azopigment hergestellter Farblack ist.

3. Pigmentmasse nach Patentanspruch I oder Unteranspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die basische Aminogruppe eine tertiäre Aminogruppe ist.

4. Pigmentmasse nach Patentanspruch I oder Unteranspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die farblose Verbindung einen Bis-carbaminsäurerest enthält.

5. Pigmentmasse nach Patentanspruch I oder Unteranspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die farblose Verbindung in einer Menge von 1 bis 100%, vorzugsweise 2 bis 20%, bezogen auf das Gewicht des Pigmentes, vorhanden ist.

PATENTANSPRUCH II

Verfahren zur Herstellung von Pigmentmassen nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Pigment innig mit einer im wesentlichen farblosen Verbindung mischt, welche letztere mindestens eine Harnstoff- oder Urethangruppe und mindestens eine basische, nicht direkt an einen aromatischen Kern gebundene Aminogruppe aufweist.

UNTERANSPRÜCHE

6. Verfahren nach Patentanspruch II zur Herstellung von Pigmentmassen nach Unteranspruch 1 oder 2.

7. Verfahren nach Patentanspruch II oder Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pigment mit der im wesentlichen farblosen Verbindung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels mahlt.

8. Verfahren nach Patentanspruch II oder Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mischen in Gegenwart von Säure ausführt und den pH-Wert anschliessend erhöht.

9. Verfahren nach Unteranspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mischen in Gegenwart von Säure ausführt und den pH-Wert anschliessend erhöht.

10. Verfahren nach Patentanspruch II oder Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pigment und die im wesentlichen farblose Verbindung in einem organischen Medium mischt.

PATENTANSPRUCH III

Verwendung von Pigmentmassen nach Patentanspruch I zur Herstellung von als Druckfarbe oder Anstrichfarbe verwendbaren Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pigmentmasse in einem organischen Medium dispergiert.

UNTERANSPRÜCHE

11. Verwendung nach Patentanspruch III, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pigmentmasse nach Unter-

anspruch 1 oder 2 in einem organischen Medium dispergiert.

12. Verwendung nach Patentanspruch III oder Unteranspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Medium dünner Lithographielack ist.

13. Verwendung nach Patentanspruch III oder Unteranspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Medium ein Anstrichfarbenlack (Bindemittel plus Verdünnung für Anstrichfarben) ist.

14. Verwendung nach Unteranspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Medium ein saure Gruppen enthaltendes Harz oder Polymer enthält.

15. Verwendung nach Unteranspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die im wesentlichen farblose Verbindung tertiäre Aminogruppen enthält, deren Menge mindestens 10% der sauren Gruppen in dem Harz oder Polymer äquivalent ist.

Imperial Chemical Industries Limited
Vertreter: A. Braun, Basel

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)